

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-3642

(P2002-3642A)

(43) 公開日 平成14年1月9日(2002.1.9)

| (51) Int.Cl.  | 識別記号  | F I           | テーマコード(参考)        |
|---------------|-------|---------------|-------------------|
| C 0 8 L 1/00  |       | C 0 8 L 1/00  | 4 F 0 7 0         |
| B 2 9 C 41/12 | Z B P | B 2 9 C 41/12 | Z B P 4 F 0 7 1   |
| 41/40         | Z B P | 41/40         | Z B P 4 F 2 0 2   |
| C 0 8 J 3/02  | C E P | C 0 8 J 3/02  | C E P A 4 F 2 0 5 |
| 5/18          | C E P | 5/18          | C E P 4 J 0 0 2   |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-186335(P2000-186335)

(22) 出願日 平成12年6月21日(2000.6.21)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成12年5月12日  
社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集 49巻第  
5号」に発表

(71) 出願人 593165487

学校法人金沢工業大学

石川県石川郡野々市町扇が丘7番1号

(72) 発明者 小川 俊夫

石川県金沢市三十苅町乙138番地

(72) 発明者 大澤 敏

石川県金沢市太陽が丘3丁目81番地

(74) 代理人 100101960

弁理士 服部 平八

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性シート製造用懸濁液及びそれを用いた生分解性シートの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 実用的な生分解性シートを製造するための生分解性シート製造用懸濁液及びそれを用いた生分解性シートの製造方法を提供すること。

【解決手段】 天然の粉体状物質を主成分とし、生分解性ポリマーを40重量%以下含有することを特徴とする生分解性シート製造用懸濁液及びそれを用いた生分解性シートの製造方法。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】天然の粉体状物質を主成分とし、生分解性ポリマーを40重量%以下含有することを特徴とする生分解性シート製造用懸濁液。

【請求項2】天然の粉体状物質が産業廃棄物の処理で得られた粉体状物質であることを特徴とする請求項1記載の生分解性シート製造用懸濁液。

【請求項3】天然の粉体状物質が60～90重量%、生分解性ポリマーが40～10重量%の範囲で含有することを特徴とする請求項1又は2記載の生分解性シート製造用懸濁液。

【請求項4】請求項1ないし3のいずれか1記載の生分解性シート製造用懸濁液を型に流し込む又はアプリケーションを用いて塗布したのち、溶剤を揮発することを特徴とする生分解性シートの製造方法。

【請求項5】型の表面にフッ素系樹脂被覆が設けられていることを特徴とする請求項4記載の生分解性シートの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、生分解性シート製造用懸濁液及びそれを用いて生分解性シートの製造方法、さらに詳しくは天然粉体状物質を主成分とし、それに生分解性ポリマーを配合した生分解性シート製造用懸濁液及びそれを用いた生分解性シートの製造方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】近年、農業用資材、包装用材料又は衛生用品としてポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂等の汎用プラスチックで作成された製品が用いられている。前記汎用プラスチックは、軽量で、加工性に優れている上に、低コストで製品を製造できる利点を有する。しかし、自然環境下で自然に分解しないか、または分解速度が極めて遅く、使用後放置されたり、土中に埋設処理されても半永久的に地上に残る、あるいは海洋に投棄されても分解しないことから海洋生物の生活環境を破壊するなどの欠点がある。そのため汎用プラスチック製品の消費が拡大するに従ってその廃棄物処理が大きな社会問題となってきた。そこで、汎用プラスチックに澱粉、木屑、麦藁粉砕物又はバカス等の天然の生分解性材料を混合したプラスチック製品が自然環境下で自然に分解する製品として提案されたが、その主体である汎用性プラスチックがそのまま残存し前記問題を解決できるものではなかった。

【0003】一方、縫合糸や骨接合剤などの医療用材料として使用されてきたポリ乳酸系樹脂やポリプロラクトン、ポリビニルアルコール等の、土壌中の微生物により容易に分解され、かつ分解生成物が人体に無害な乳酸や二酸化炭素と水となる樹脂が環境に優しい樹脂として注目を集め多くの研究がなされている。しかし、前記ポ

リ乳酸系樹脂などは高価で農業用資材、包装用材料又は衛生用品としての使用に供せるものではなかった。そのため生分解性ポリマーに生分解性セルロース繊維粉などの天然の粉体状物質を配合し、低コスト化を目途とする生分解性製品が例えば特開平7-316315号公報や特開平7-316315号公報で提案されているが、いずれも天然の粉体状物質の配合割合が20重量%以下で十分に低コスト化するものではなかった。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】こうした現状に鑑み、本発明者等は、鋭意研究を続けた結果、天然の粉体状物質を主成分とし、これに生分解性ポリマーを混合した懸濁液を、型に流し込む、又は型に塗布したのち、含有する溶剤を揮発させることで、生分解性製品のコストを低くできることを見出した。さらに、前記天然の粉体状物質として米ぬかなどの産業廃棄物を有効に利用することで一段と低コスト化が達成できることを見出して本発明を完成したものである。すなわち、

【0005】本発明は、生分解性シートを低コストで製造できる生分解性シート製造用懸濁液を提供することを目的とする。

【0006】また、本発明は、産業廃棄物を有効に利用し一段と低コストで生分解性シートを製造できる生分解性シート製造用懸濁液を提供することを目的とする。

【0007】さらに、本発明は、低コストで実用的な生分解性シートの製造方法を提供することを目的とする。

**【0008】**

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、天然の粉体状物質を主成分とし、生分解性ポリマーを40重量%以下含有することを特徴とする生分解性シート製造用懸濁液及びそれを用いた生分解性シートの製造方法に関する。

【0009】本発明で用いる天然の粉体状物質とは、米ぬか、セルロース、澱粉、キチン、多糖類などをいい、特に玄米のとう精、故紙、間伐材、麦皮等の産業廃棄物の処理により得られた米ぬか、セルロース、澱粉が低コスト化、実用性の点から好適である。前記天然の粉体状物質に配合する生分解性ポリマーとしては、ポリ乳酸、乳酸単位が60モル%以上の乳酸と他のヒドロキシカルボン酸との共重合体、乳酸単位が60モル%以上の乳酸、脂肪族多価カルボン酸及び脂肪族グリコールからなる脂肪族ポリエステル共重合体などのポリ乳酸系樹脂、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリエステルアミド、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。前記ポリ乳酸としては、具体的にL-乳酸、D-乳酸、あるいはL-乳酸とD-乳酸の混合物を脱水縮合した樹脂が挙げられ、特に物性、耐熱性が要求される場合にはL体が85モル%、好ましくは95モル%のポリ乳酸が好ましい。前記ポリ乳酸は、乳酸の環状二量体であるラクチドを開環重合するなどの方法で製造され、その数平均分子量は2

0,000~1,000,000、好ましくは50,000~500,000の範囲がよく、数平均分子量が20,000未満では、実用的な製品が得られず、また1,000,000を超えると成型加工性が悪く好ましくない。

【0010】また、乳酸と共重合する他のヒドロキシカルボン酸としては、例えばグリコール酸、ジメチルグリコール酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシプロパン酸、2-ヒドロキシ吉草酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、2-ヒドロキシカブロン酸、3-ヒドロキシカブロン酸、4-ヒドロキシカブロン酸等が挙げられる。

【0011】さらに、脂肪族ポリエステル共重合体を形成する脂肪族多価カルボン酸としては、例えばマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸及びこれらの無水物などが、また脂肪族グリコールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンチルジオール、1,6-ペンチルジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコールなどが挙げられる。

【0012】脂肪族ポリエステルとしては、ポリラクチドなどのポリ(α-ヒドロキシカルボン酸)、ポリ-ε-カプトラクトン、ポリ-β-プロピオラクトンが挙げられ、また脂肪族ポリエステルアミドとしては、ポリ-ε-カプトラクトンとナイロン6との共縮重合体などが挙げられる。

【0013】本発明の生分解性シート製造用懸濁液は、上記天然の粉体状物資を主成分とし、それに分解性ポリマーをバインダーとして40重量%以下を配合し、溶剤

に溶解して製造される。好ましくは前記天然の粉体状物資が60~90重量%、分解性ポリマーが10~40重量%の範囲がよい。使用する溶剤としては、水、クロロホルム、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、ジオキサン、シクロヘキサン等の有機溶剤が挙げられ、中でも水、クロロホルム、ジオキサンが好適である。

【0014】上記生分解性シート製造用懸濁液を用いた生分解性シートの製造に当たっては、生分解性シート製造用懸濁液を離型性のある型に流し込む、またはアプリケーションを用いて塗布したのち、水又は有機溶剤をシートに気泡が混在しないように徐々に揮発する。この成形法で厚さ20~1000μmのシートが容易に製造できる。

【0015】上記生分解性シート製造用懸濁液には、必要に応じて各種の添加剤、例えば充填剤、可塑剤、安定剤、滑剤、剥離剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などを配合してもよい。

【0016】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお以下の実施例の引張強度、引張弾性率及び伸び率はJISに規定する測定方法に準拠する。

【0017】実施例1~5

数平均分子量38000のポリ乳酸、メルトインデックス2.57g/10分のポリカプロラクトン及び米ぬかを表1に示す配合割合でクロロホルム溶剤に溶解して生分解性シート製造用懸濁液を調製した。得られた懸濁液をアプリケーションを用いて、フッ素系樹脂を被覆した板上に塗布し、溶剤を揮発させて厚さ500μmのシートを製造した。得られたシートの力学的性質を表1に示す。

【0018】

【表1】

| 実施例 | 組成割合(重量%) |     |           | 引張強度<br>(MPa) | 引張弾性率<br>(GPa) | 伸び率<br>(%) |
|-----|-----------|-----|-----------|---------------|----------------|------------|
|     | ポリ乳酸      | 米ぬか | ポリカプロラクトン |               |                |            |
| 1   | 40        | 60  | 0         | 6.5           | 1.07           | 1.63       |
| 2   | 30        | 70  | 0         | 2.8           | 0.51           | 1.08       |
| 3   | 0         | 60  | 40        | 2.4           | 0.32           | 5.58       |
| 4   | 0         | 70  | 30        | 1.3           | 0.23           | 2.14       |
| 5   | 20        | 60  | 20        | 2.4           | 0.47           | 1.18       |

【0019】上記表1にみるようにポリ乳酸の配合量が多いと硬い材料となるが伸びが小さい。一方、ポリカプロラクトンを多くすると若干軟らかくなるが伸びのあるシートが得られる。このように生分解性ポリマーを任意に混合し配合することで、強度、硬度及び伸び度を任意に

変えることができる。

【0020】実施例6~14

実施例1~5の米ぬかの代わりにコーン澱粉を用い、かつポリ乳酸、ポリカプロラクトン及びコーン澱粉の配合量を表1のとおりとした以外、実施例1~5と同様にし

てシートを製造し、その力学的性質を測定した。その結果を表 2 に示す。

【0021】

【表 2】

| 実施例番号 | 組成割合 (重量%) |       |           | 引張強度 (MPa) | 伸び率 (%) |
|-------|------------|-------|-----------|------------|---------|
|       | ポリ乳酸       | コーン澱粉 | ポリカプロラクトン |            |         |
| 6     | 30         | 70    | 0         | 5.1        | 2.93    |
| 7     | 20         | 80    | 0         | 4.9        | 1.62    |
| 8     | 10         | 90    | 0         | 2.5        | 0.70    |
| 9     | 15         | 70    | 15        | 1.5        | 6.30    |
| 10    | 10         | 80    | 10        | 1.9        | 2.08    |
| 11    | 5          | 90    | 5         | 0.3        | 3.19    |
| 12    | 0          | 70    | 30        | 2.0        | 37.03   |
| 13    | 0          | 80    | 20        | 0.8        | 10.88   |
| 14    | 0          | 90    | 10        | 0.4        | 4.24    |

【0022】

【発明の効果】本発明の生分解性シート製造用懸濁液は天然の粉状物質を主成分とし、それに生分解性ポリマーをバインダーとして配合することから、安価に調製でき

る。それを用いる生分解性シートを安価にできる上に、得られたシートは伸び、曲げに優れ実用品として有効に利用できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード (参考)

C O B L 3/02

C O B L 3/02

5/08

5/08

// (C O B L 1/00

(C O B L 1/00

101:00)

101:00)

B 2 9 K 105:16

B 2 9 K 105:16

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

Fターム (参考) 4F070 AA02 AA03 AA47 CA02 CB01  
CB04 CB12

4F071 AA08 AA43 AF52 AH04 BB02  
BC01

4F202 AA24 AA29 AA49 AB11 AG01  
AJ03 AJ09 CA07 CB01 CD22  
CK11

4F205 AA24 AA29 AA49 AB11 AG01  
AJ03 AJ09 GA07 GB01 GC04  
GF02 GF27 GN22 GN28

4J002 AB011 AB041 AB051 CF032  
CF192 HA08

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-003642

(43)Date of publication of application : 09.01.2002

---

(51)Int.Cl. C08L 1/00  
B29C 41/12  
B29C 41/40  
C08J 3/02  
C08J 5/18  
C08L 3/02  
C08L 5/08  
// (C08L 1/00  
C08L101:00 )  
B29K105:16  
B29L 7:00

---

(21)Application number : 2000-186335

(71)Applicant : KANAZAWA INST OF TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 21.06.2000

(72)Inventor : OGAWA TOSHIO  
OSAWA SATOSHI

---

(54) SUSPENSION FOR PRODUCING BIODEGRADABLE SHEET AND PROCESS FOR  
PRODUCING BIODEGRADABLE SHEET USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a suspension for producing a biodegradable sheet to produce a practical biodegradable sheet and a method for producing the biodegradable sheet using the same.

SOLUTION: The suspension for producing the biodegradable sheet and the method for producing the biodegradable sheet using the same, are characterized in that a natural powder material as a main component and a biodegradable polymer of 40 wt.% or less are contained.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right].

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office